



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ELETROFORESE CAPILAR COMO FERRAMENTA NO  
ACOMPANHAMENTO DE REAÇÕES ORGÂNICAS**

**BRUNO CAVAGNOLI**

Florianópolis  
Novembro/2018

**Bruno Cavagnoli**

**ELETROFORESE CAPILAR COMO FERRAMENTA NO  
ACOMPANHAMENTO DE REAÇÕES ORGÂNICAS**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio II (QMC 5512)

---

**Prof. Dr. GUSTAVO AMADEU MICKE  
ORIENTADOR**

---

**Dr<sup>a</sup>. LIZANDRA CZERMAINSKI BRETANHA  
COORIENTADORA**

Florianópolis  
Novembro/2018

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Osmar e Teresinha, por terem me apoiado desde o início e que foram fundamentais em todos estes anos.

Aos professores da Universidade Federal de Santa Catarina, por tudo o que aprendi.

Ao orientador Gustavo e a coorientadora Lizandra, pelos ensinamentos e orientação.

Ao Grupo Escoteiro Desterro (52-SC), pelo aprendizado e principalmente pelas amizades.

A todos que direta ou indiretamente ajudaram em minha vida acadêmica.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>6</b>
<b>2 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>7</b>
2.1 Eletroforese capilar.....	7
2.2 Química supramolecular.....	8
2.2.1 Pilararenos.....	9
2.3 Química verde.....	10
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>11</b>
3.1 Objetivo geral.....	11
3.2 Objetivos específicos.....	11
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>12</b>
4.1 Instrumentação.....	12
4.2 Reagentes.....	12
4.3 Segurança no laboratório e tratamento de resíduos.....	12
4.4 Preparo das soluções e amostra.....	12
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>14</b>
5.1 Investigação da influência do KOH na reação.....	14
5.2 Verificação da influência da água no meio reacional.....	22
5.3 Investigação de imidazol como nucleófilo.....	27
5.4 Curva de calibração para o brometo.....	30
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>34</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>35</b>

## RESUMO

Muitas reações de síntese orgânica são feitas sem o acompanhamento reacional, o que na maioria das vezes significa um gasto energético desnecessário com aquecimento ou agitação de reações que já “finalizaram” muito antes do que se deixou reagir, o chamado “*overnight*”. O presente trabalho reporta o uso da técnica analítica de eletroforese capilar, no estudo de acompanhamento de uma reação orgânica de uma macromolécula de bromopilar[5]areno em imidazol-pilar[5]areno. O acompanhamento reacional deu-se por meio da liberação do brometo verificando-se seu aumento com o passar do tempo, bem como alguns estudos desta mesma reação foram feitos, como a influência da água, do hidróxido de potássio e do imidazol na reação. Assim, este estudo mostra que a água não influi nesta reação, contudo um aumento da quantidade de hidróxido de potássio aumenta a liberação de brometo, tal qual o imidazol libera o brometo muito mais lentamente do que o hidróxido de potássio na reação.

*Palavras-chave: acompanhamento reacional, pilar[5]areno, eletroforese capilar.*

## 1. INTRODUÇÃO

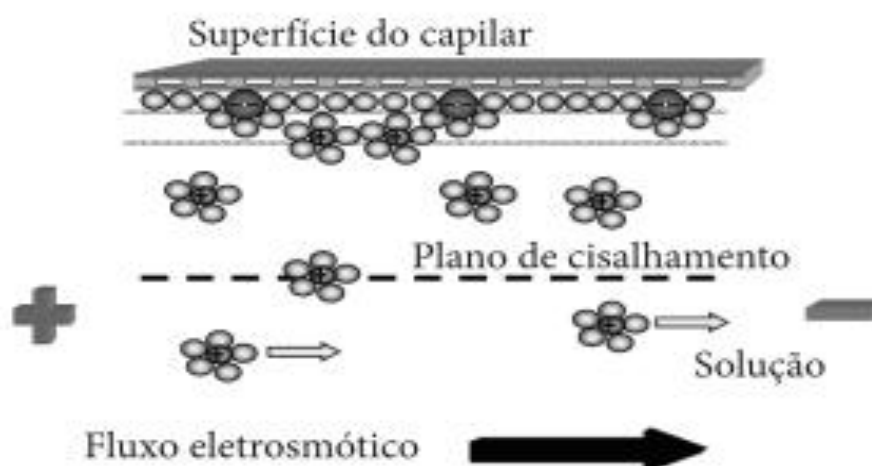
A eletroforese capilar é uma técnica baseada no princípio de migração de compostos iônicos ou ionizáveis, utilizando mínimos de reagentes e solventes e sendo possíveis análises em tempos relativamente curtos, seguindo assim alguns princípios da química verde. Desta forma esta técnica pode colaborar em diversas áreas da química, inclusive na química orgânica, mais precisamente na síntese orgânica. Nos processos de síntese de compostos orgânicos, durante a reação química, são utilizados cromatografia de camada delgada para determinar o final da reação. Tal técnica necessita de um gradiente adequado para a separação do produto final e reagentes. De outra forma pode-se ter coeluição dos mesmos e difícil identificação, além disso, o que podemos ver nesta técnica são manchas que podem ou não ser características do produto desejado. Outras técnicas como, por exemplo, GC, HPLC muitas vezes dependem de isolamento do produto, o que pode demandar perda de produto ou tempo maior para tal intento. A eletroforese capilar vem, neste sentido colaborar não apenas na determinação do final de reações, como também de forma quantitativa a conversão dos reagentes em produto. Desta forma o presente trabalho teve como objetivo, como prova de conceito, utilizar a técnica de eletroforese capilar no monitoramento de uma reação do tipo  $S_N2$ , na conversão da macromolécula bromo-pilar[5]areno em imidazol-pilar[5]areno.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Eletroforese capilar

Eletroforese capilar é uma técnica analítica que se baseia na migração dos íons em solução sob a influência de um campo elétrico. Uma diferença de potencial elétrico separa os componentes de uma solução dentro de um tubo capilar de sílica fundida preenchido com um tampão.<sup>2</sup> Os cátions migram para o cátodo, que tem carga negativa, e os ânions para o ânodo, que tem carga positiva.<sup>3</sup> A introdução da amostra é frequentemente realizada por injeção sob pressão, na qual uma extremidade do capilar é inserida em um frasco contendo a amostra. No frasco da amostra é aplicada uma pressão por um curto espaço de tempo para forçar a amostra para dentro do tubo, o volume das amostras em eletroforese situa-se na faixa de nanolitros. A técnica de eletroforese capilar possui várias aplicações, na separação de aminoácidos, fármacos quirais, vitaminas, pesticidas, íons inorgânicos, etc. Além da sua utilização na separação e determinação quantitativa de inúmeros analitos, a eletroforese capilar permite estudar cinéticas de reações e reações e interações intermoleculares.<sup>15</sup> Uma característica particular de eletroforese capilar consiste no fluxo eletrosmótico (Figura 1), a causa do fluxo é a dupla camada elétrica que se desenvolve na interface sílica/solução. Isso ocorre quando a solução possui valores de pH maiores que 3, pois a parede interna do capilar de sílica encontra-se carregada negativamente em virtude da ionização dos grupos silanóis (Si-OH) da sua superfície. Os cátions da camada difusa externa à dupla camada são atraídos para o cátodo, ou eletrodo negativo, e uma vez que estão solvatados arrastam o solvente com eles, levando a um fluxo líquido da solução com um perfil plano através do tubo porque o fluxo origina-se em suas paredes. A vazão do fluxo eletrosmótico é geralmente maior que a velocidade de migração eletroforética dos íons individuais, mesmo que os analitos migrem de acordo com suas cargas dentro do capilar, a vazão eletrosmótica é normalmente suficiente para arrastar todas as espécies positiva, neutras e mesmo negativas para a mesma extremidade do capilar, de forma que todas podem ser detectadas pelo detector.<sup>4</sup>

Figura 1 - Representação do fluxo eletrosmótico



Fonte: Spudeit D. A., *et al.* (2012, p. 289)

Muitos tipos de detectores podem ser utilizados em eletroforese capilar, como espectrometria de massas, detectores eletroquímicos e de fluorescência. Porém, os detectores usuais mais empregados são baseados em medição da absorbância UV-Vis. Como a água é transparente à radiação ultravioleta, os detectores de ultravioleta podem trabalhar em comprimentos de onda relativamente curtos, na região de 185 nm, onde a maioria dos solutos apresenta absorção.<sup>2</sup>

## 2.2 Química supramolecular

A química supramolecular é a química dos arranjos moleculares e das ligações intermoleculares, formados por um número discreto de subunidades ou componentes moleculares montados. As forças responsáveis pela organização espacial podem variar de fracas (forças intermoleculares, eletrostáticas ou ligação de hidrogênio) a fortes (ligações covalentes), desde que o grau de acoplamento eletrônico entre o componente molecular permaneça pequeno em relação aos parâmetros de energia relevantes do componente.<sup>5,6</sup> Enquanto a química tradicional foca na ligação covalente, a química supramolecular examina as interações não covalentes mais fracas e reversíveis entre as moléculas.<sup>7</sup> Essas forças incluem ligação de hidrogênio, coordenação de metal, forças hidrofóbicas, forças de van der Waals, interações pi-pi e efeitos eletrostáticos.<sup>8</sup> Conceitos importantes que foram demonstrados pela química supramolecular incluem automontagem molecular, dobramento, reconhecimento molecular, química hóspede-hospedeira (*host-guest*), arquiteturas moleculares intertravadas mecanicamente e química covalente

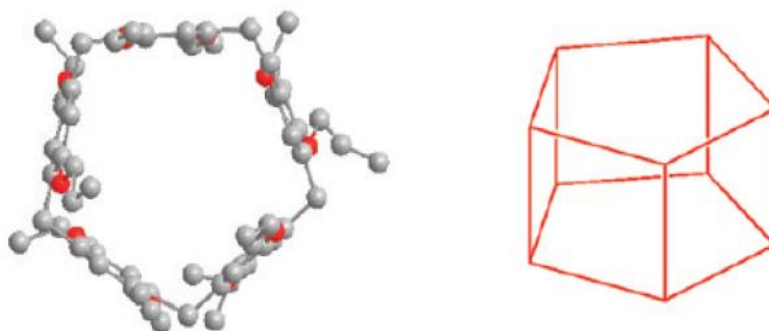


dinâmica.<sup>9</sup> O estudo de interações não covalentes é crucial para a compreensão de muitos processos biológicos, desde a estrutura celular até a visão que depende dessas forças para estruturar e funcionar. Os sistemas biológicos são muitas vezes a inspiração para a pesquisa supramolecular.

### 2.2.1 Pilararenos

Pilar[*n*]arenos são macromoléculas, que se tornaram um dos tópicos mais populares nos estudos supramoleculares de sistemas hospede-hospedeiro. Formado por unidades de hidroquinonas dissustituídas ligadas na posição orto por pontes metilênicas, foram reportados pela primeira vez em 2008, por Tomoki Ogosh, *et al.*<sup>10</sup> Uma espécie desta família é o pilar[5]areno (Figura 2), que consiste em uma macromolécula contendo cinco unidades de hidroquinona. Os pilararenos apresentam algumas vantagens em comparação com as moléculas hospedeiras tradicionais, eles são altamente simétricos e rígidos em comparação com os éteres-coroa e os calixarenos, o que lhe permite ligação seletiva aos hóspedes. Modificações estruturais realizadas em pilararenos seguem com troca de substituintes em seus “aros”, o que os confere comportamento diferenciado. A maioria das reações envolvem substituição de seus grupos através de sistemas de substituição nucleofílica ( $S_N$ ). Estudos sobre sua modificação e desenvolvimento das funções estão sendo ampliados, e suas aplicações potenciais na fabricação de máquinas e dispositivos moleculares vêm sendo feitos para arquiteturas supramoleculares mais sofisticadas.<sup>11</sup>

Figura 2 - Representação de um pilar[5]areno



Fonte: Adaptado de Min, X. *et al.* (2012, p. 1300)

### 2.3 Química verde

Segundo proposto por Anastas e Warner<sup>12</sup>, a química verde é o projeto de produtos químicos e processos que reduzem ou eliminam o uso e a geração de substâncias perigosas. Além disso, a química verde busca diminuir a quantidade de resíduos (especialmente resíduos tóxicos), reduzir o consumo de recursos e usar fontes renováveis de maneira ideal e minimizar o consumo de energia. Anastas e Warner<sup>12</sup> também formularam os 12 princípios da química verde, esses princípios fornecem diretrizes para os químicos avaliarem o impacto ambiental de seus trabalhos.<sup>13</sup> Com base nisso, o presente trabalho propõe uma ferramenta de análise com base nos princípios 2, 6 e 11 da química verde, no qual nos diz para maximizar a incorporação de todo o material usado no processo, minimizar os impactos econômicos e ambientais das necessidades energéticas e desenvolver metodologias analíticas para monitorar o controle em tempo real do processo químico.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

Estudo e desenvolvimento de um método de acompanhamento cinético de uma reação do tipo  $S_N2$  (imidazol + bromo-funcionalizado pilar[5]areno) com auxílio da técnica de eletroforese capilar.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Desenvolvimento de uma metodologia de análise para o brometo, utilizando software de simulação e otimização.
- Acompanhamento da conversão do bromopilar[5]areno em imidazol pilar[5]areno utilizando a técnica de eletroforese capilar.
- Desenvolver parâmetros de mérito da metodologia desenvolvida.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Instrumentação**

Para desenvolvimento do trabalho foi utilizado um equipamento de eletroforese capilar com detector de arranjo de diodos (DAD), modelo HP<sup>3d</sup> CE da marca Agilent Technologies (Palo Alto, CA, E.U.A). O potencial elétrico aplicado foi de 25 kV e as medidas realizadas em colunas capilares de sílica fundida (Polymicro Technologies) de 50 µm de diâmetro interno, 32,0 cm de comprimento e 8,5 cm de comprimento efetivo. O aparelho é equipado com uma estação de trabalho com sistema de aquisição e tratamento de dados HP Chemstation. Balança da marca Shimadzu, modelo AX200 para pesar as amostras, medidor de pH marca Micronal, modelo B-474 para verificar o pH do eletrólito e agitador da marca Kasvi, modelo K40-10208 para agitar as reações.

### **4.2 Reagentes**

O bromopilar[5]areno (disponível no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LaCFI) sintetizado pela Dr<sup>a</sup>. Lizandra C. Bretanha), imidazol, nitrato de potássio, brometo de sódio, cloreto de sódio e N,N-dimetilformamida (Sigma Aldrich), ácido clorídrico e hidróxido de potássio (Vetec), água deionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, E.U.A).

### **4.3 Segurança no laboratório e tratamento de resíduos**

As condutas e processos realizados no laboratório seguiram as normas do Manual de Regras Básicas de Segurança para Laboratórios de Química do Departamento de Química da UFSC. Alguns solventes utilizados neste trabalho são classificados como nocivos ou tóxicos, sendo necessária a utilização de equipamento de proteção individual e capela química. Para o tratamento de resíduos, foi destinado a uma empresa terceirizada, seguindo normas do departamento.

### **4.4 Preparo das soluções e amostra**

O eletrólito (BGE) utilizado foi de uma solução de 10 mM de NaCl em água em um pH de 2,5, adicionando-se pequenas alíquotas de uma solução de HCl 100 mM até que o pH desejado fosse alcançado. A solução do padrão interno, nitrato de potássio, foi preparada em água, em uma concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>, e

posteriormente foi diluída a uma concentração final de 20 mg L<sup>-1</sup>. A solução de brometo de sódio foi preparada em uma concentração de 1090 mg L<sup>-1</sup>, e foi utilizada para a construção da curva de calibração externa fazendo-se as devidas diluições. O bromo-pilar[5]areno possui em seus aros 10 bromos ligados. Para a conversão da molécula em imidazol-pilar[5]areno, foram calculados 10 equivalentes de imidazol para cada macromolécula de pilarareno (1:10). A quantidade de reagentes e solvente para as reações foram feitas como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Quantidade de reagentes e solvente utilizada para as reações

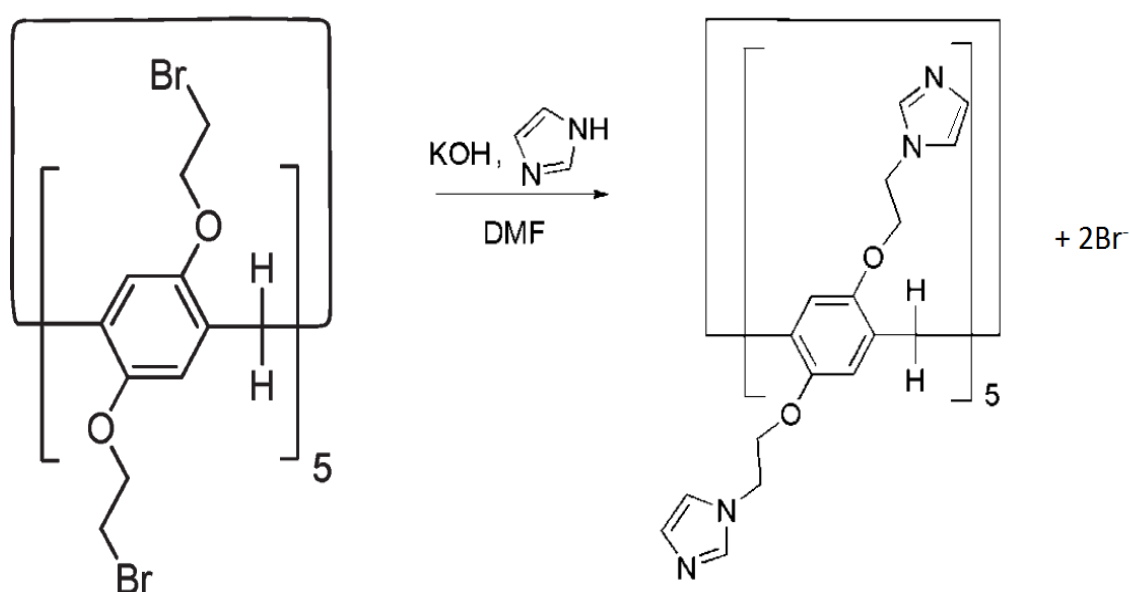
Reação	bromopilar[5]areno (mg)	KOH (mg)	Imidazol (mg)	DMF (mL)
1	25,0	10,3	10,0	5,0
2	25,0	32,5	10,0	5,0
3	10,0	13,0	0,0	1,7
4	10,0	13,0	0,0	1,7
5	10,6	0,0	13,8	1,7

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Investigação da influência de KOH na reação

Estudos anteriores realizados do imidazol-pilar[5]areno, mostraram que este aumenta a velocidade de reações de desfosforilação em até 1000 vezes (Liz, 2017), sendo sua síntese de interesse para a catálise de um variado conjunto de reações orgânicas, a reação do bromopilar[5]areno a imidazol-pilar[5]areno é mostrada na Figura 3.

Figura 3 - Reação de conversão do bromopilar[5]areno a imidazol-pilar[5]areno



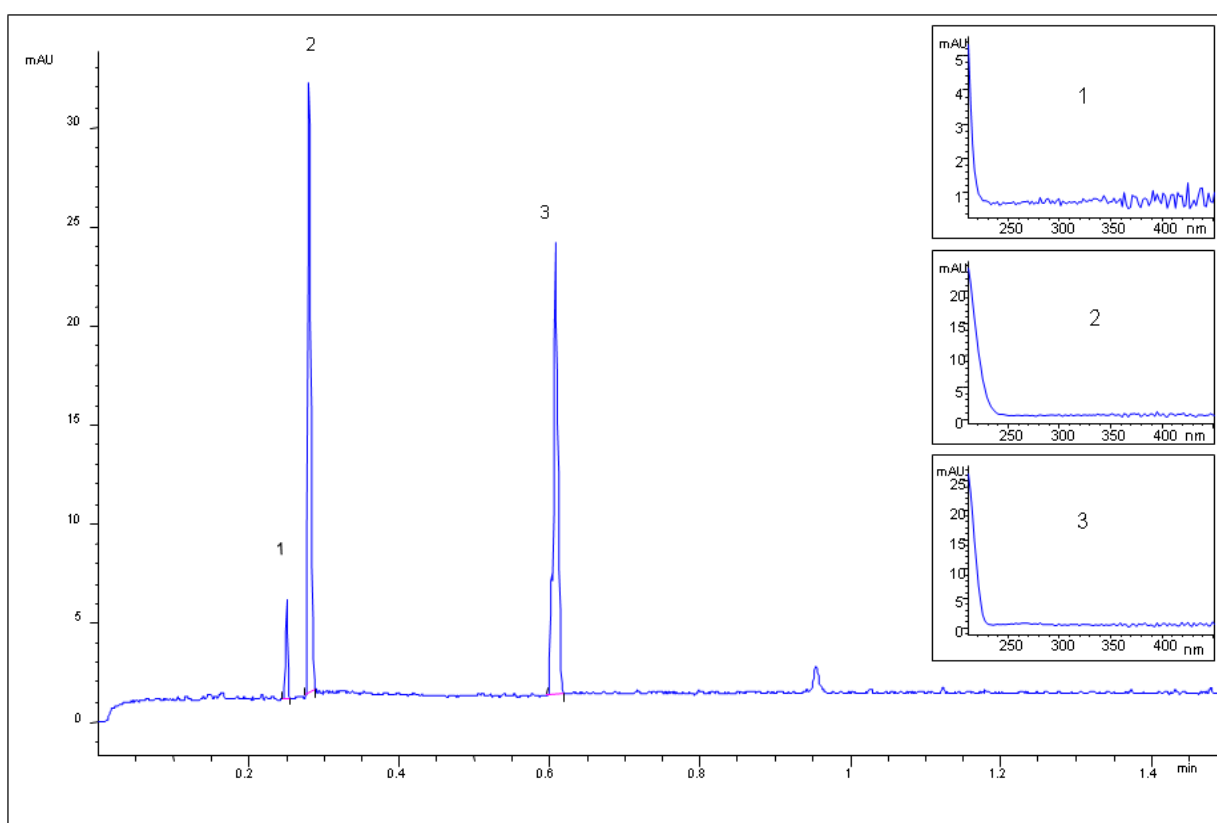
Fonte: Adaptado de Liz, D. G. (2017, p. 72)

O imidazol ataca o carbono ligado ao bromo formando o produto resultante imidazol-pilarareno, liberando assim, brometo que será determinado por eletroforese capilar.

Levando-se isso em consideração, primeiramente fez-se um estudo para verificar se a quantidade de hidróxido de potássio presente no meio reacional influenciava na velocidade da reação pelo monitoramento do brometo que é liberado nesta reação, foram colocados em dois béqueres 5 mL de N,N-dimetilformamida, 25,0 mg de bromopilar[5]areno e 10,0 mg de imidazol, em um dos béqueres continha 10,3 mg de KOH e outro 32,5 mg. Para determinar o tempo de reação, alíquotas de 100  $\mu\text{L}$  da mistura reacional em diferentes tempos (1h, 3h, 18h, 24h, 48h) foram

colocadas em tubos falcon de 15 mL contendo 5 mL de água deionizada e 100  $\mu\text{L}$  de padrão interno  $\text{KNO}_3$ . A adição da mistura reacional em água faz com que o bromopilar[5]areno precipite, já que este é insolúvel neste meio, e o brometo liberado fosse para a fase aquosa. A injeção da amostra foi pelo inlet e pelo outlet, os seguintes eletroferogramas da reação 1 contendo 10,3 mg de KOH foram obtidos e seus respectivos espectros UV:

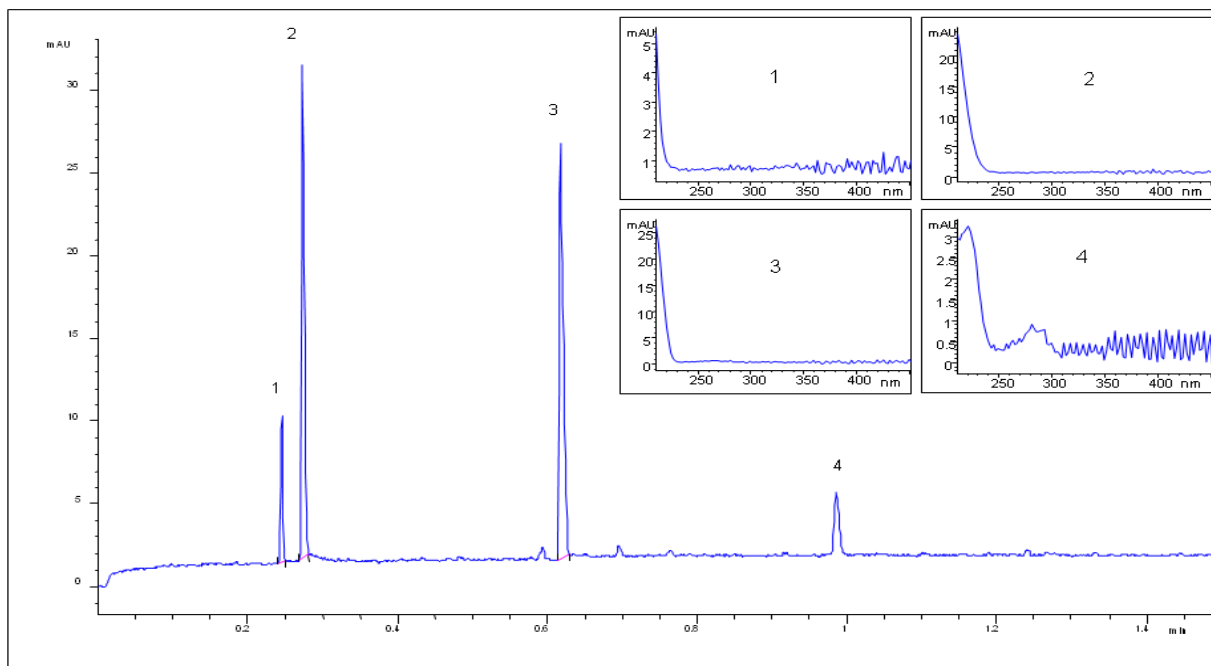
Figura 4 - 1h da reação 1 contendo 10,3 mg de KOH. Condições de separação: NaCl 10  $\text{mmol L}^{-1}$ , pH 2,5; tensão: 25 kV; 25  $^{\circ}\text{C}$ ; injeção: 10 s, -50 mbar e 5 s, 50 mbar; capilar: 32,0 cm  $L_{\text{tot}}$ , 8,5 cm e 23,5 cm  $L_{\text{det}}$ ; detecção: 200 nm.



Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato e 3 – Imidazol.

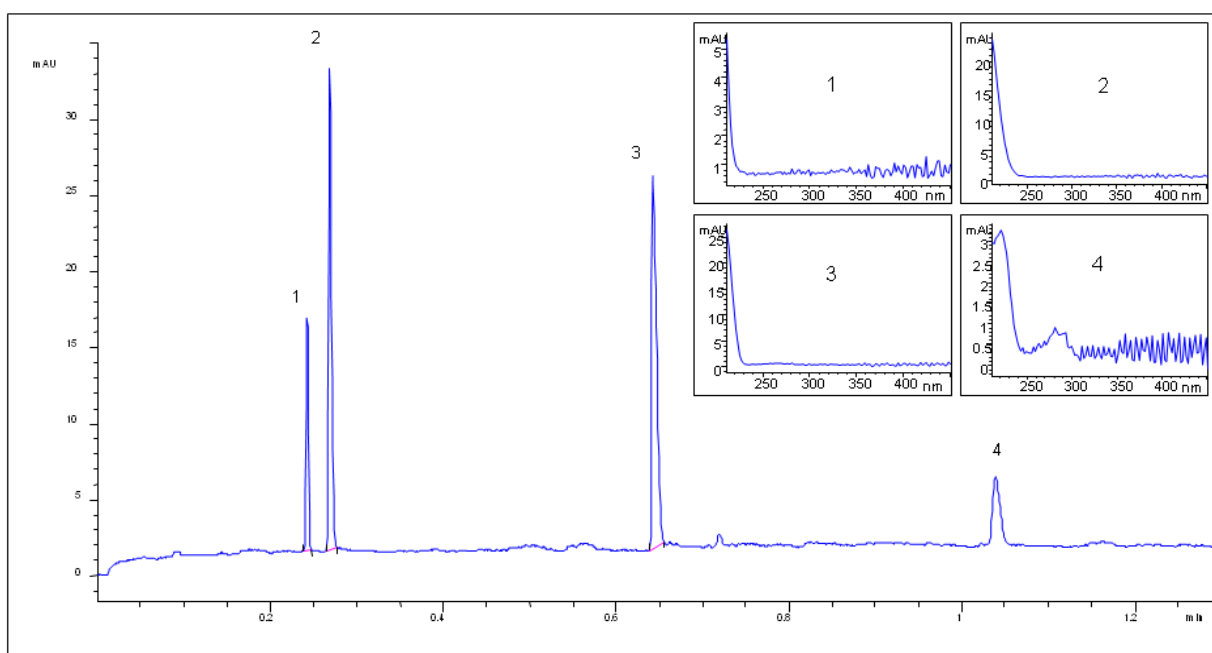
Figura 5 - 3h da reação 1 contendo 10,3 mg de KOH. Condições de separação: mesmas condições da Figura 4.



Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato e 3 – Imidazol.

Figura 6 - 18h da reação 1 contendo 10,3 mg de KOH. Condições de separação: mesmas condições da Figura 4.

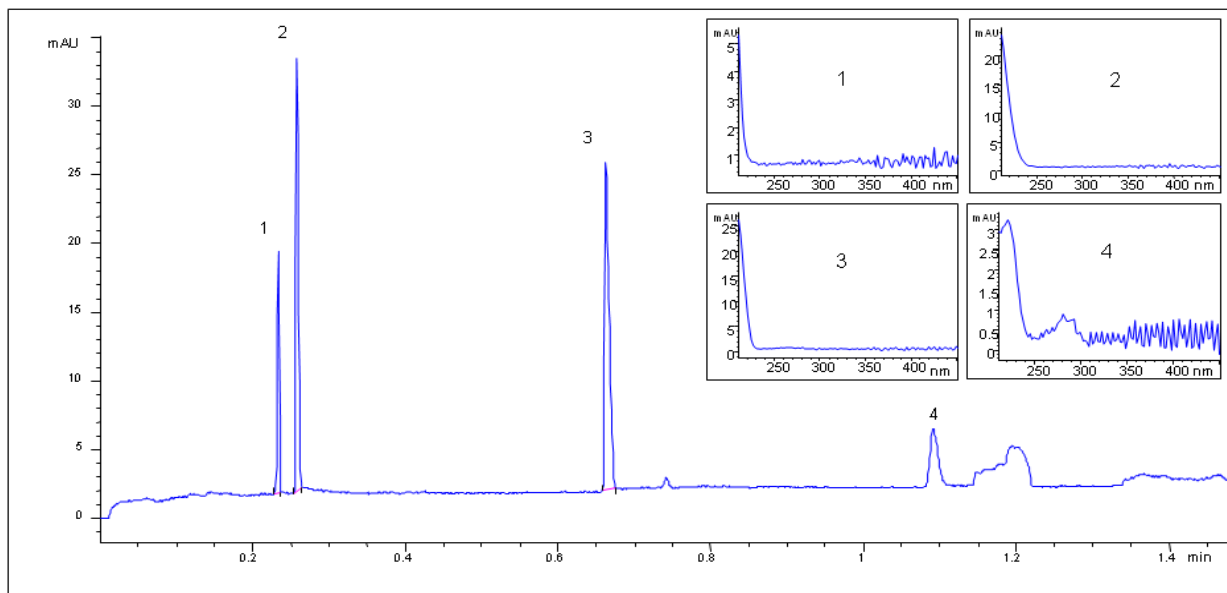


Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato e 3 – Imidazol.



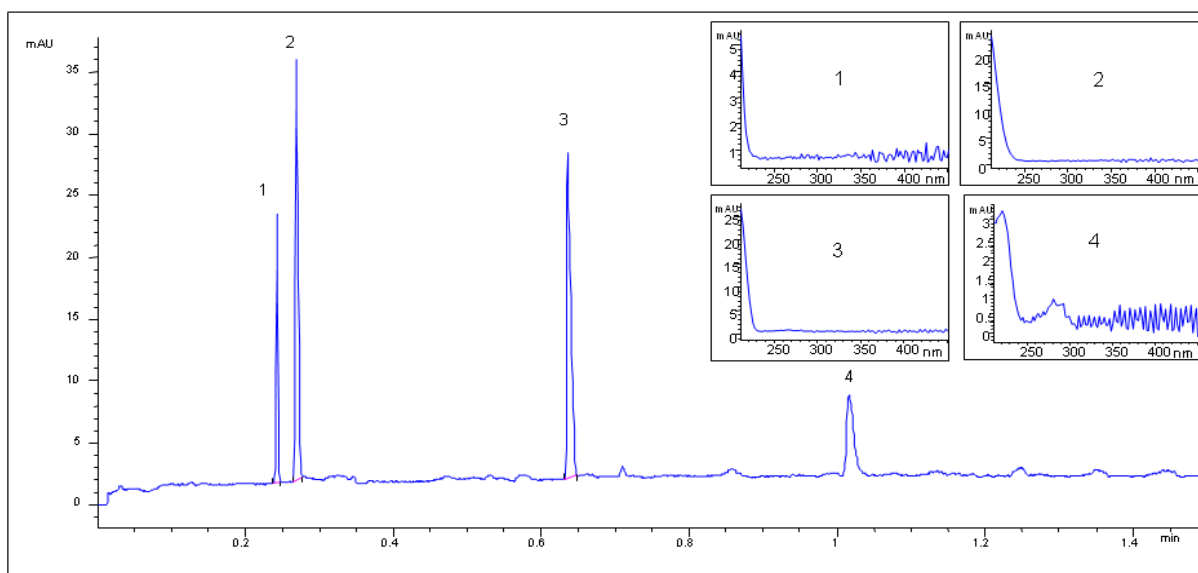
Figura 7 - 24h da reação 1 contendo 10,3 mg de KOH. Condições de separação: mesmas condições da Figura 4.



Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato e 3 – Imidazol.

Figura 8 - 48h da reação 1 contendo 10,3 mg de KOH. Condições de separação: mesmas condições da Figura 4.



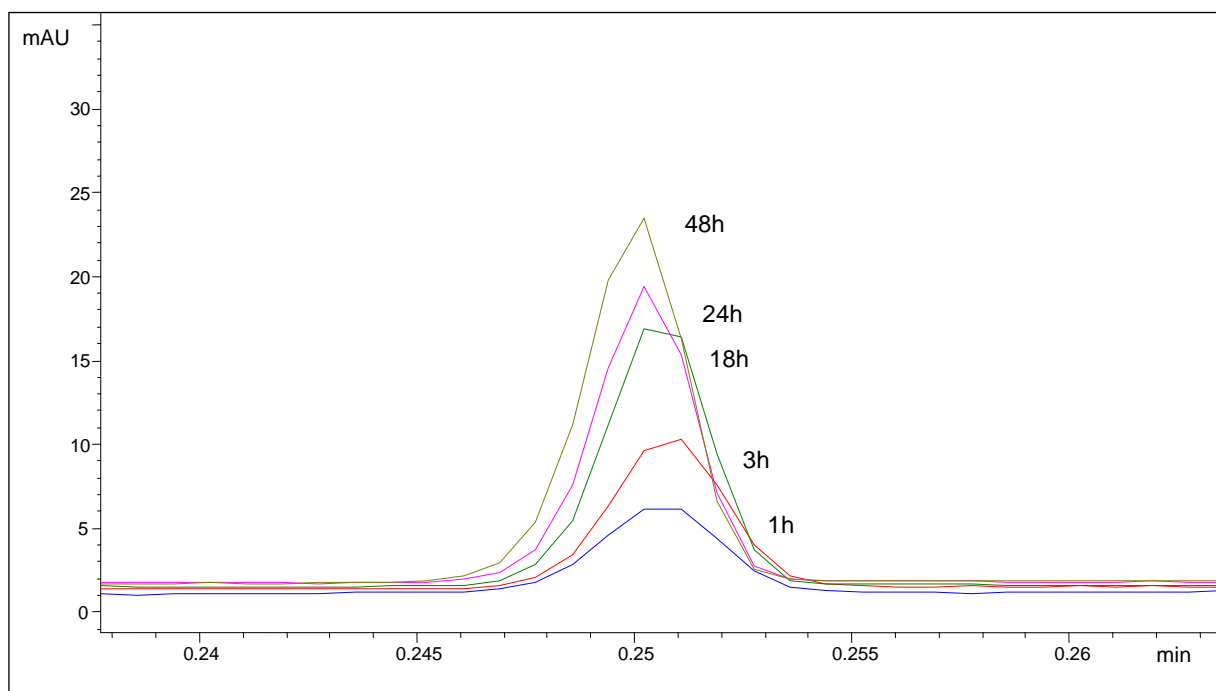
Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato e 3 – Imidazol.

O pico 1 aumenta seu sinal com o passar do tempo, sendo este referente ao brometo que é liberado na reação. O pico 2 se mantém constante e é referente ao

padrão interno nitrato. O pico 3 é referente ao imidazol e o pico 4 se supõe que seja o imidazol-pilar[5]areno. Os picos referentes ao brometo de diferentes tempos foram sobrepostos obtendo-se o seguinte resultado:

Figura 9 - Picos de diferentes tempos sobrepostos referentes ao brometo (pico 1) da reação 1

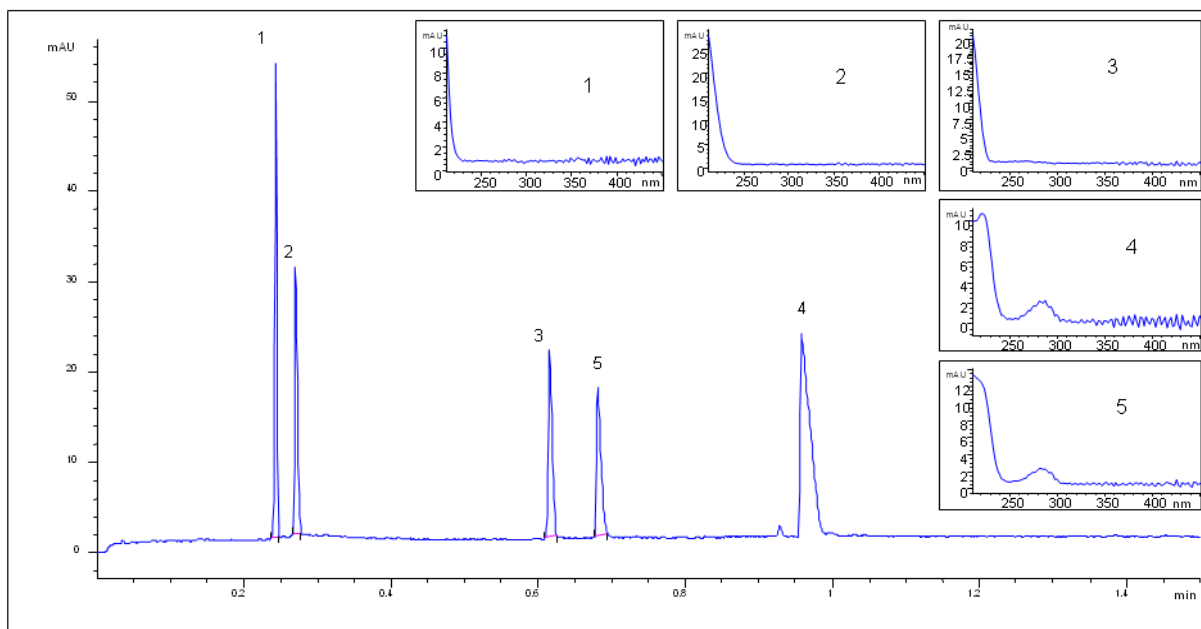


Fonte: Autor

O acompanhamento da liberação do brometo com o passar do tempo, mostra que a reação acontece e que o produto é formado.

Eletroferogramas e seus respectivos espectros UV da reação 2 contendo 32,5 mg de KOH são mostrados a seguir:

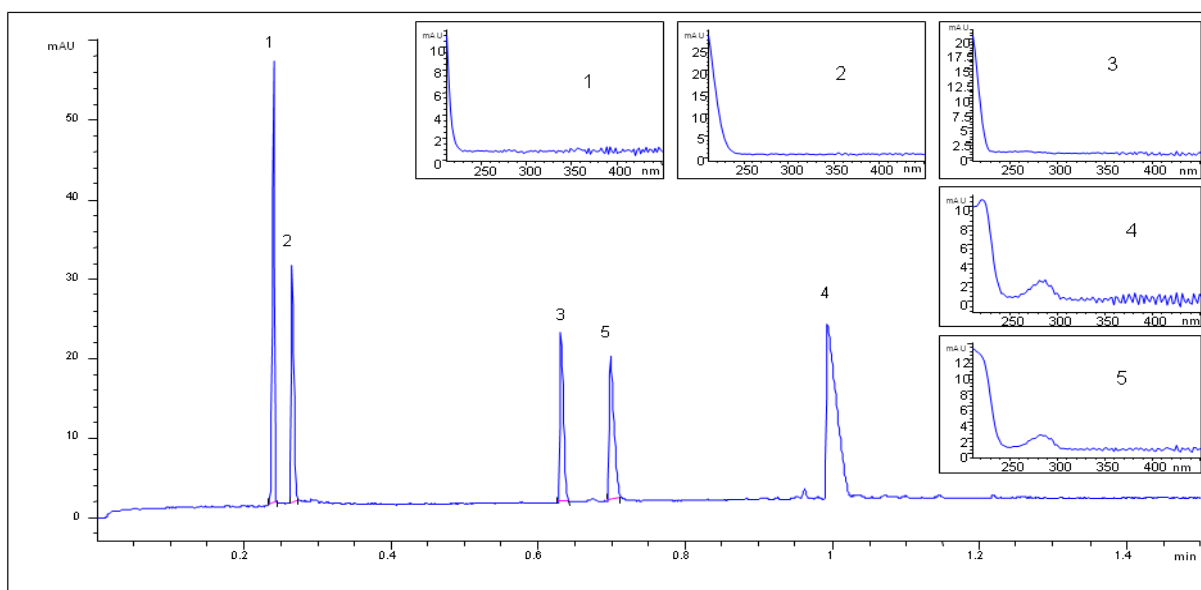
Figura 10 - 1h da reação 2 contendo 32,5 mg de KOH. Condições de separação: NaCl 10 mmol L<sup>-1</sup>, pH 2,5; tensão: 25 kV; 25 °C; injeção: 10 s, -50 mbar e 5 s, 50 mbar; capilar: 32,0 cm L<sub>tot</sub>, 8,5 cm e 23,5 cm L<sub>det</sub>; detecção: 200 nm.



Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato e 3 – Imidazol.

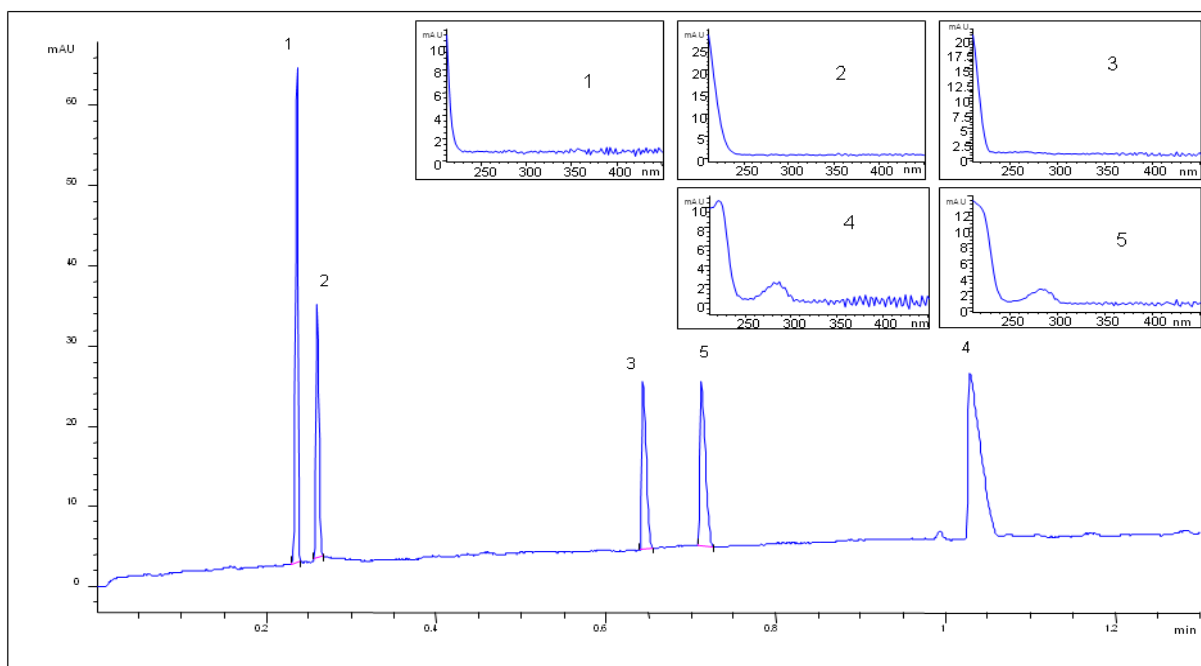
Figura 11 - 3h da reação 2 contendo 32,5 mg de KOH. Condições de separação: mesmas condições da Figura 10.



Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato e 3 – Imidazol.

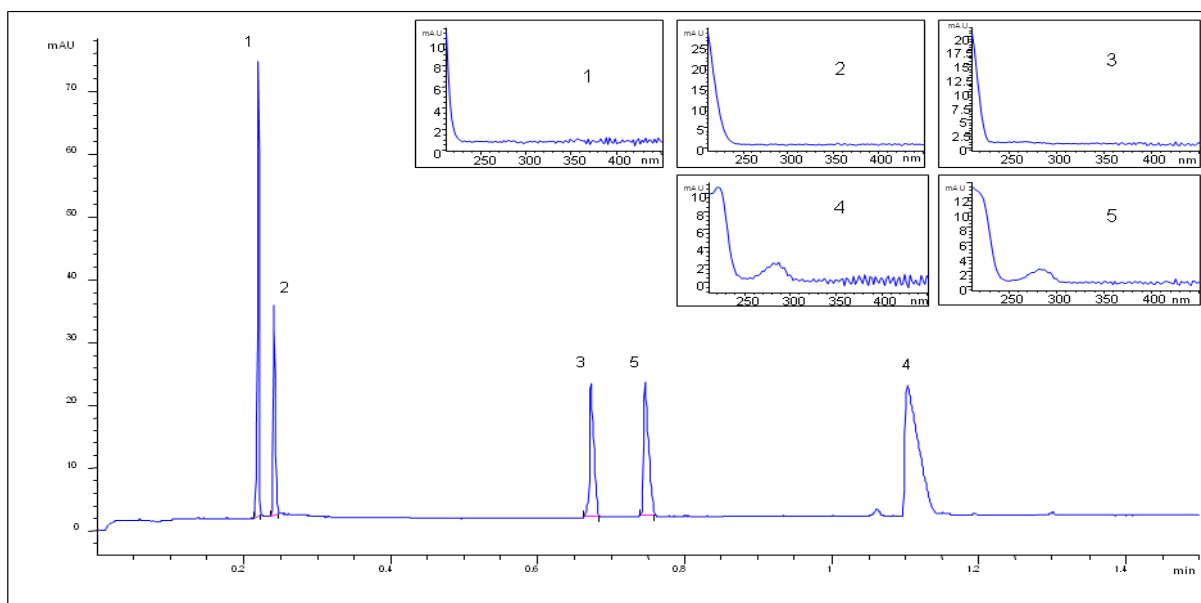
Figura 12 - 18h da reação 2 contendo 32,5 mg de KOH. Condições de separação: mesmas condições da Figura 10.



Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato e 3 – Imidazol.

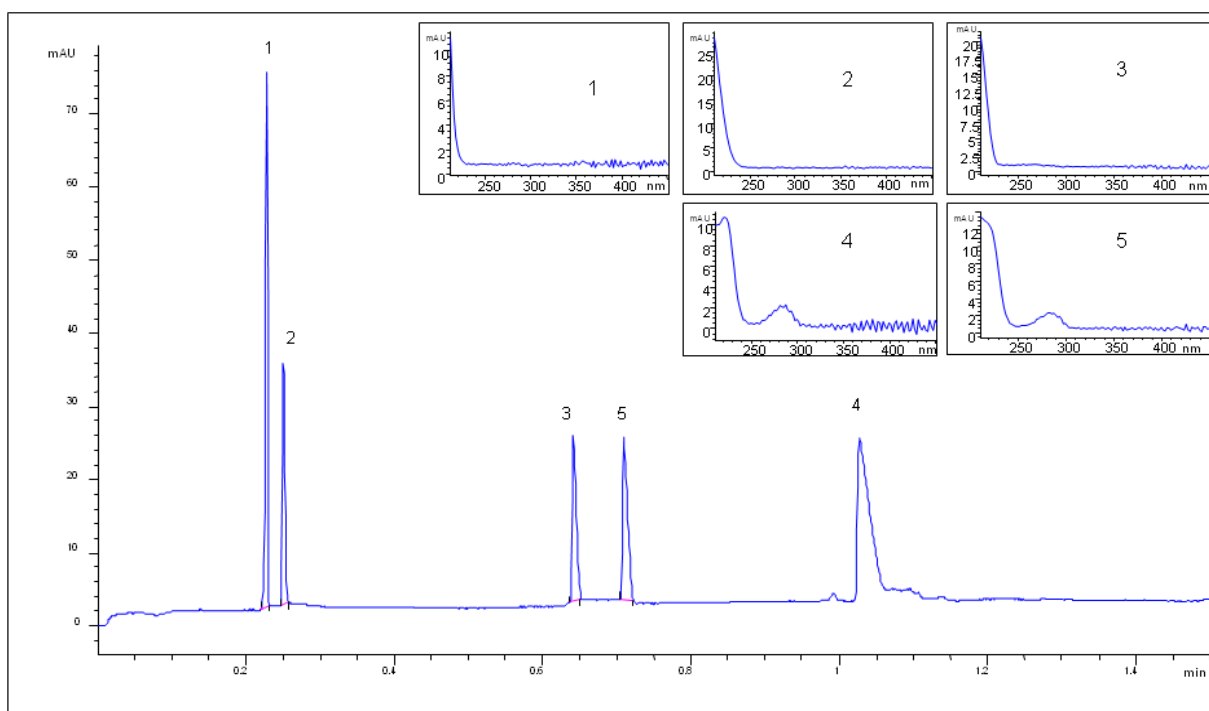
Figura 13 - 24h da reação 2 contendo 32,5 mg de KOH. Condições de separação: mesmas condições da Figura 10.



Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato e 3 – Imidazol.

Figura 14 - 48h da reação 2 contendo 32,5 mg de KOH. Condições de separação: mesmas condições da Figura 10.



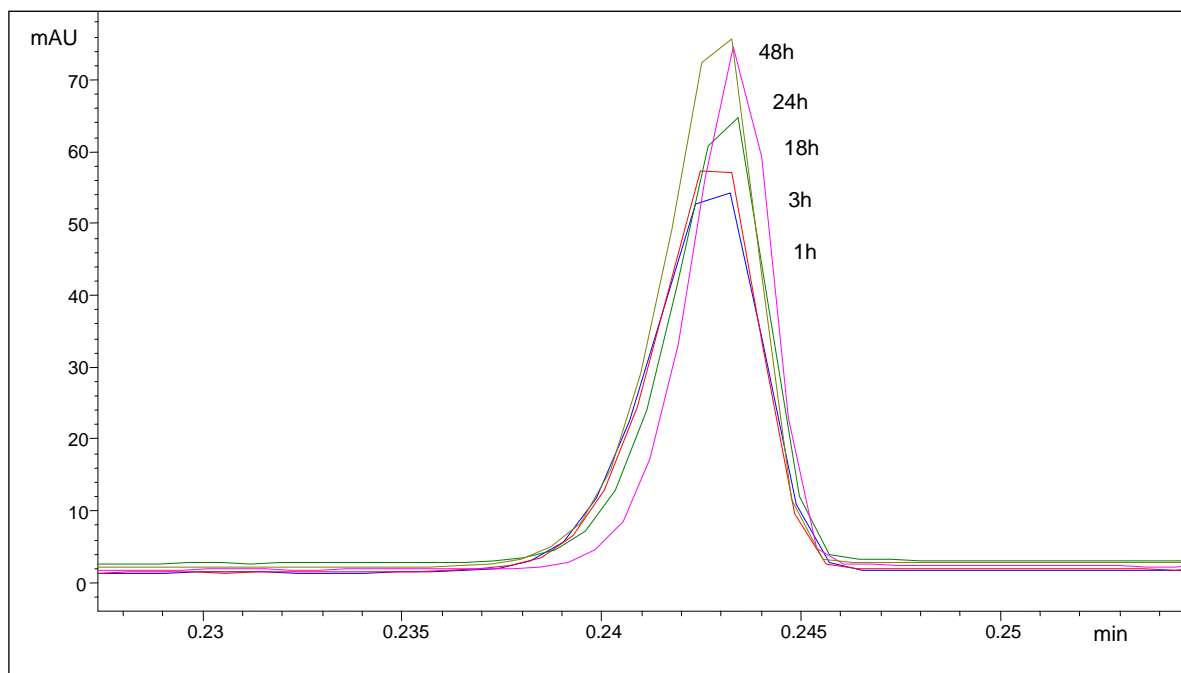
Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato e 3 – Imidazol.

Observa-se que o pico 1, referente ao brometo aumentou sua intensidade em relação a reação 1, e há um aumento de intensidade do pico 4, que se supõe ser o imidazol-pilar[5]areno. Nota-se também o aparecimento do pico 5, que possui um espectro UV diferente dos demais picos. Uma suposição é de que o pico 5 é referente ao imidazol-pilar[5]areno, com diferentes graus de substituintes imidazol em relação ao pico 4, já que este foi detectado em um tempo anterior, indicando uma mobilidade maior do pico 5 em relação ao pico 4.

Os picos referentes ao brometo de diferentes tempos foram sobrepostos obtendo-se o seguinte resultado:

Figura 15 - Picos de diferentes tempos sobrepostos referentes ao brometo (pico 1) da reação 2



Fonte: Autor

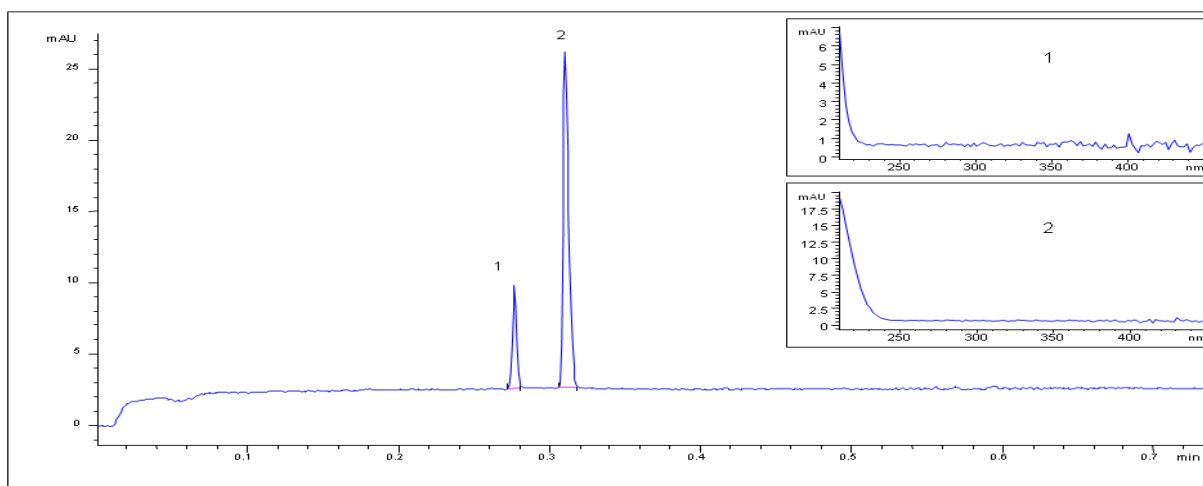
Em comparação das figuras 9 e 15, percebe-se que o aumento da quantidade de KOH aumenta a quantidade de brometo liberado no meio reacional, isso significa que o KOH participa da reação, aumentando a quantidade de produto formado.

## 5.2 Verificação da influência da água no meio reacional

Fez-se um estudo para verificar se a água teria influência na reação, já que normalmente a reação é feita em um sistema fechado e a reação realizada para investigar a influência do KOH foi realizada em um sistema aberto. A água por ser miscível em N,N-dimetilformamida poderia solubilizar o KOH presente e aumentar a velocidade da reação, para este estudo não se adicionou imidazol. Utilizando N,N-dimetilformamida previamente seca colocou-se 1,7 mL em dois tubos eppendorfs de 2,0 mL juntamente com 13,0 mg de KOH e 10,0 mg de bromopilar[5]areno, e em um dos tubos adicionou-se 20  $\mu$ L de água deionizada, colocou-se os tubos em um sistema de agitação a 2000 rpm por 1h coletando-se alíquotas de 100  $\mu$ L em intervalos de tempos (15 min, 1h, 21h, 24h) e colocando-se em um tubo falcon de 15

mL contendo 5 mL de água deionizada e 100  $\mu\text{L}$  de padrão interno  $\text{KNO}_3$ . A injeção da amostra foi pelo outlet os seguintes eletroferogramas e os respectivos espectros de UV da reação 3 contendo 20  $\mu\text{L}$  de água deionizada foram obtidos:

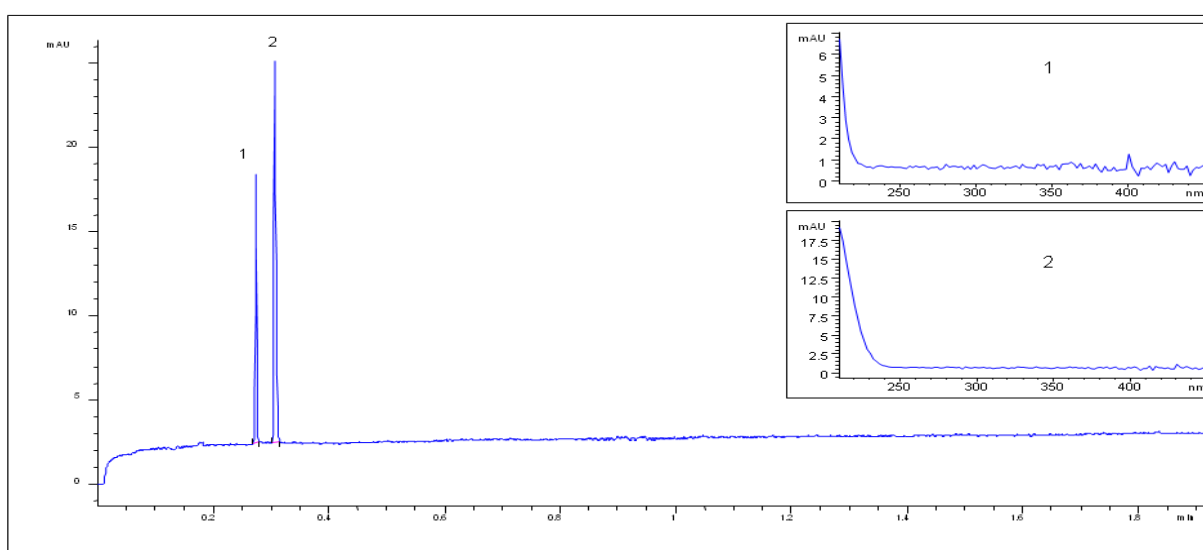
Figura 16 - 15 min da reação 3 contendo 20  $\mu\text{L}$  de água deionizada. Condições de separação:  $\text{NaCl}$  10  $\text{mmol L}^{-1}$ , pH 2,5; tensão: 25 kV; 25  $^{\circ}\text{C}$ ; injeção: 3 s, -50 mbar; capilar: 32,0 cm  $L_{\text{tot}}$ , 8,5 cm  $L_{\text{det}}$ ; detecção: 195 nm.



Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato.

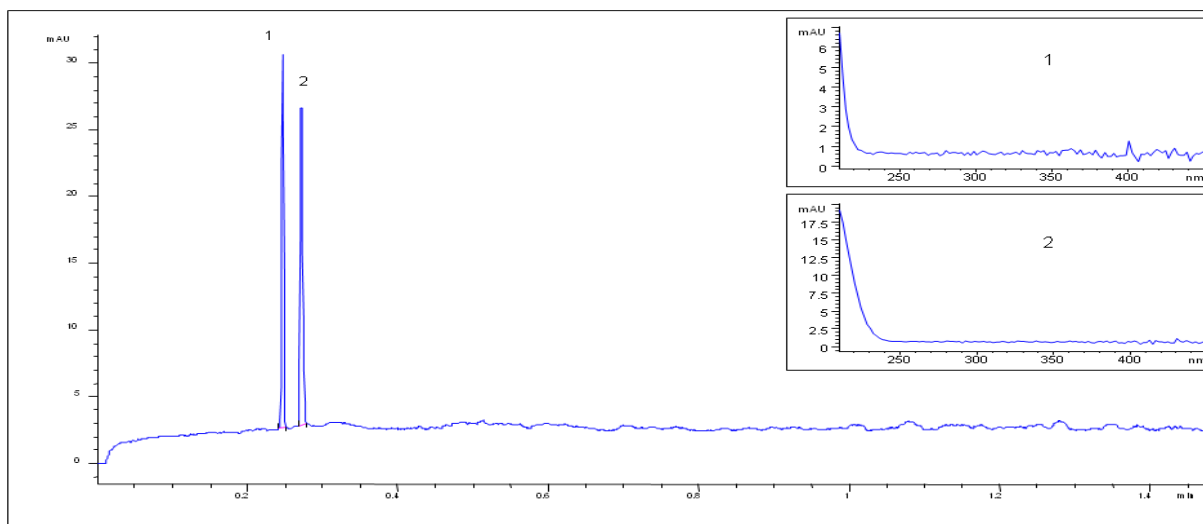
Figura 17 - 1h da reação 3 contendo 20  $\mu\text{L}$  de água deionizada. Condições de separação: mesmas condições da Figura 16.



Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato.

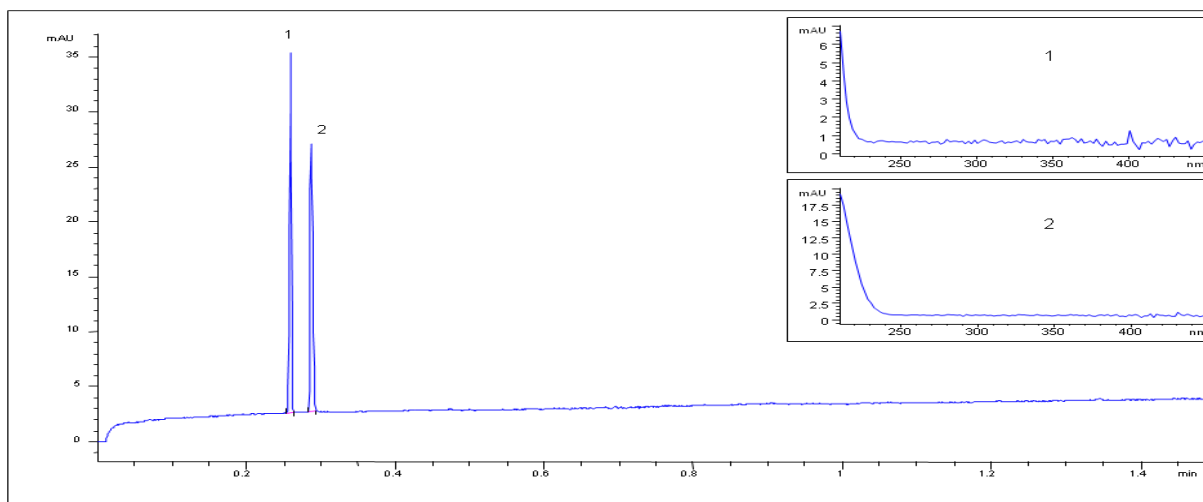
Figura 18 - 21h da reação 3 contendo 20  $\mu\text{L}$  de água deionizada. Condições de separação: mesmas condições da Figura 16.



Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato.

Figura 19 - 24h da reação 3 contendo 20  $\mu\text{L}$  de água deionizada. Condições de separação: mesmas condições da Figura 16.



Fonte: Autor

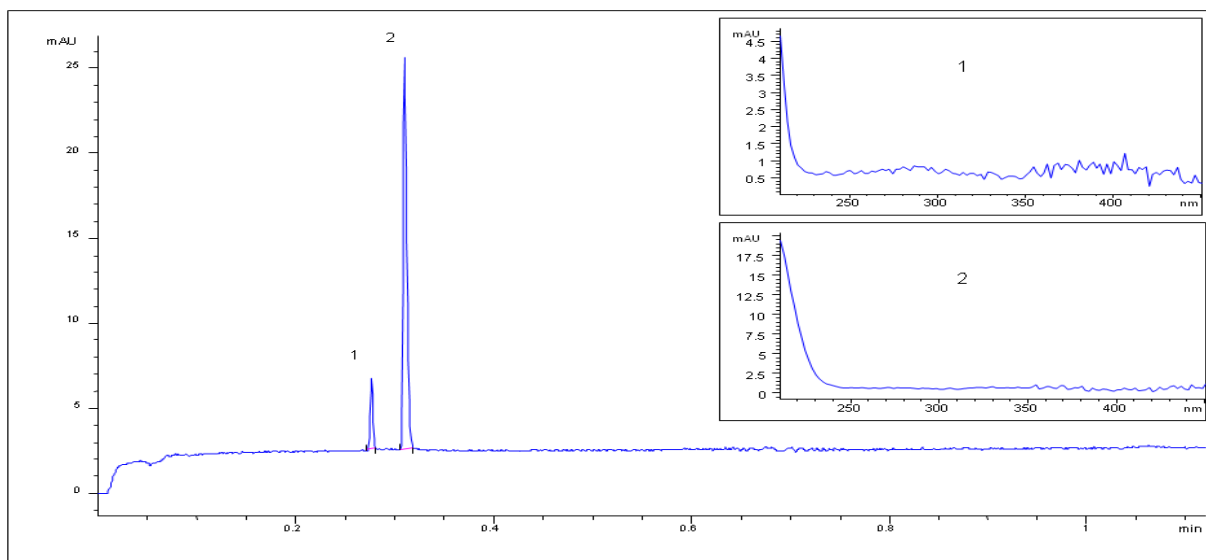
Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato.

Os espectros de UV dos picos 1 e 2 são referentes ao brometo e ao padrão interno nitrato respectivamente. Observa-se que a intensidade do pico do brometo aumenta com o passar do tempo, mesmo sem a presença de imidazol na reação, assim como não há nenhum outro pico após 0,3 min de corrida.



Eletroferogramas e os respectivos espectros UV da reação 4 que não foi adicionado água, são mostrados a seguir:

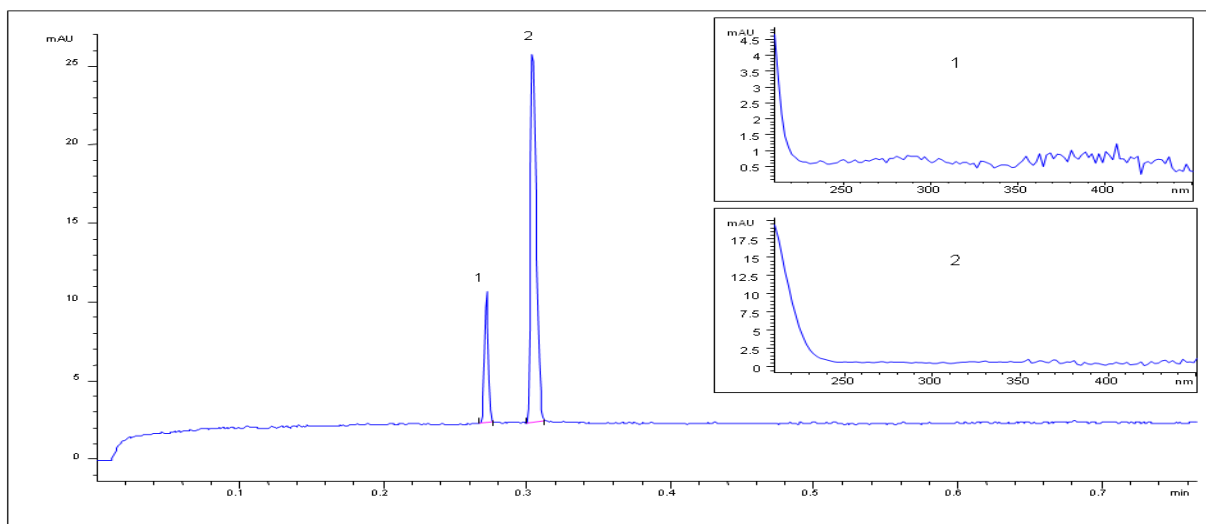
Figura 20 - 15 min da reação 4 sem adição de água. Condições de separação: mesmas condições da Figura 16.



Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato.

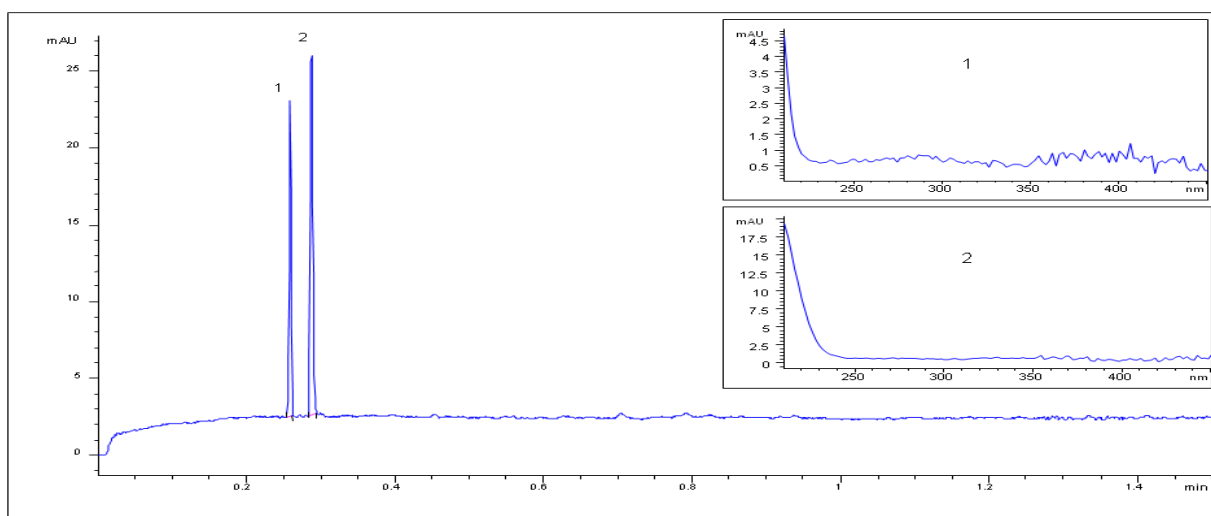
Figura 21 - 1h da reação 4 sem adição de água. Condições de separação: mesmas condições da Figura 16.



Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato.

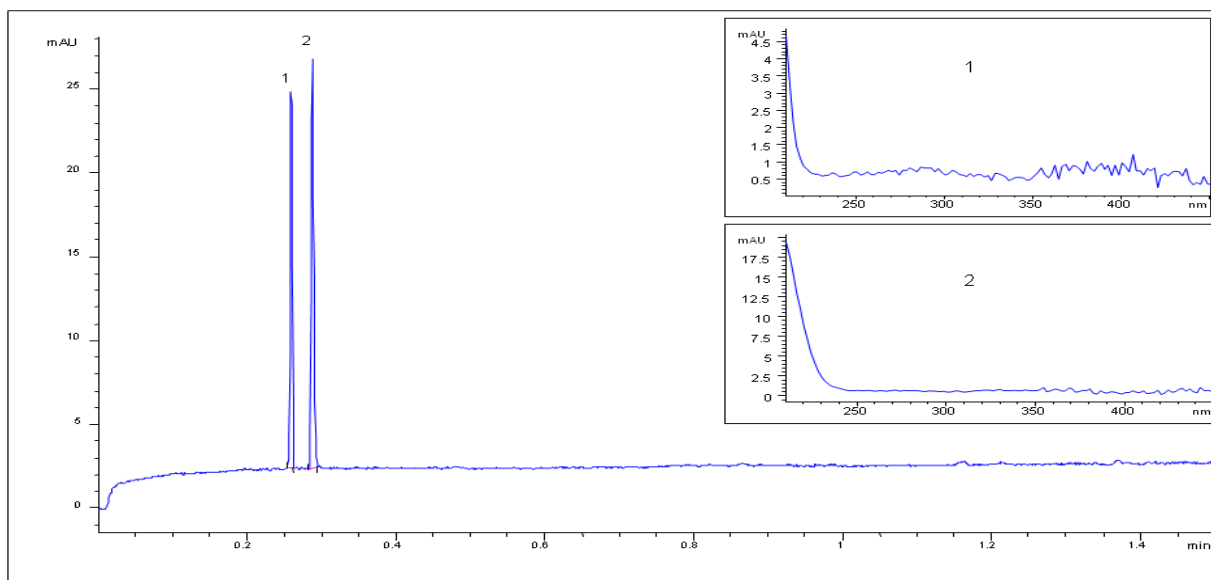
Figura 22 - 21h da reação 4 sem adição de água. Condições de separação: mesmas condições da Figura 16.



Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato.

Figura 23 - 24h da reação 4 sem adição de água. Condições de separação: mesmas condições da Figura 16.



Fonte: Autor

Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato.

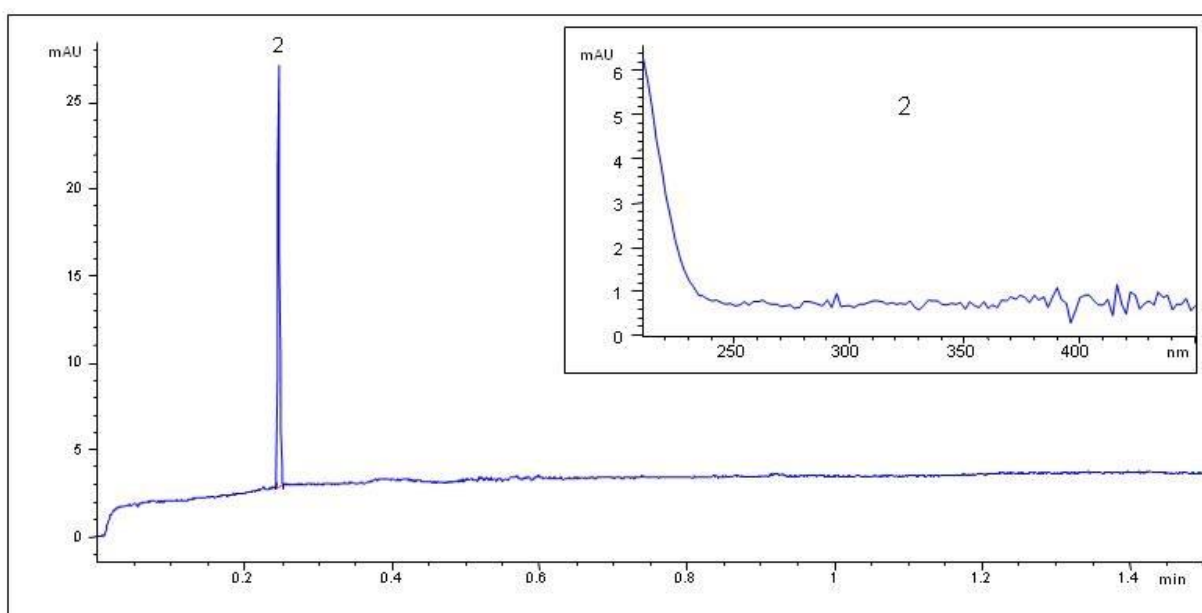
Os espectros de UV dos picos 1 e 2 são referentes ao brometo e ao padrão interno nitrato respectivamente. Observa-se que a reação ocorre com e sem a

presença de água no meio reacional, e que aparentemente não há influência significativa na velocidade da reação nas condições estudadas.

### 5.3 Investigação de imidazol como nucleófilo

Para saber se somente o imidazol sem a presença de KOH removeria o bromo do bromopilar[5]areno, fez-se um estudo colocando-se 1,7 mL de N,N-dimetilformamida em um eppendorf de 2,0 mL e 10,6 mg de bromopilar[5]areno e 13,8 mg de imidazol, colocou-se o tubo em um sistema de agitação a 2200 rpm por 30 min coletando-se alíquotas de 100  $\mu$ L em intervalos de tempos (15 min, 1h, 21h, 24h) e colocando-se em um tubo falcon de 15 mL contendo 5 mL de água deionizada e 100  $\mu$ L de padrão interno  $\text{KNO}_3$ . A injeção da amostra foi pelo outlet os seguintes eletroferogramas do experimento 5 foram obtidos:

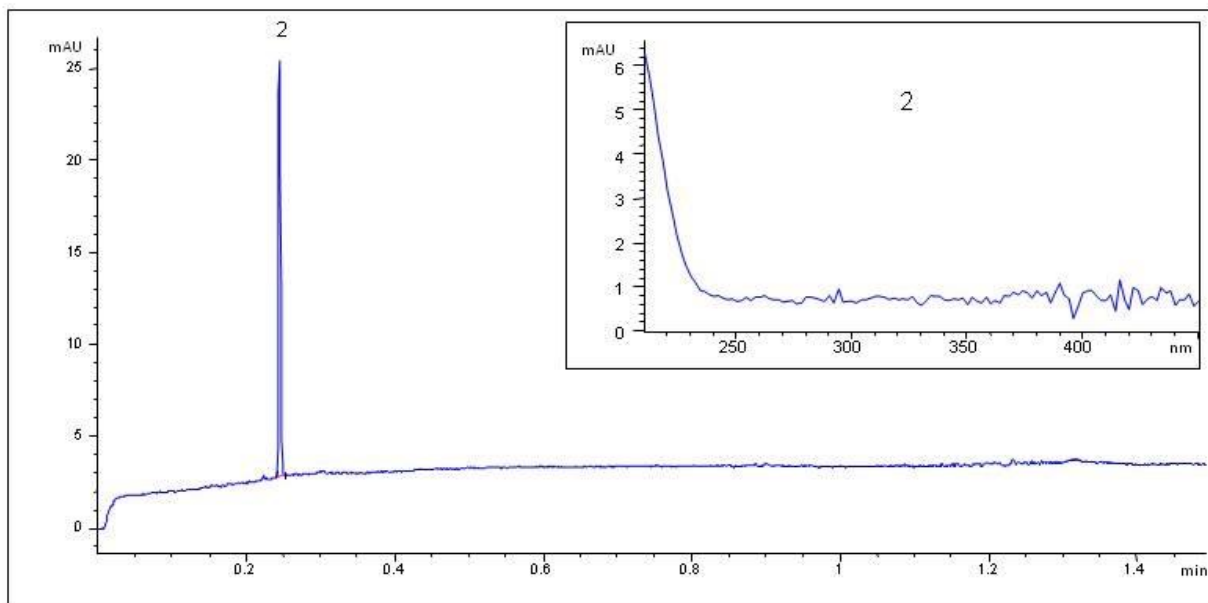
Figura 24 - 30 min da reação 5. Condições de separação: NaCl 10 mmol  $\text{L}^{-1}$ , pH 2,5; tensão: 25 kV; 25 °C; injeção: 3 s, -50 mbar; capilar: 32,0 cm  $L_{\text{tot}}$ , 8,5 cm  $L_{\text{det}}$ ; detecção: 195 nm.



Fonte: Autor

Identificação do pico: 2 – Nitrato.

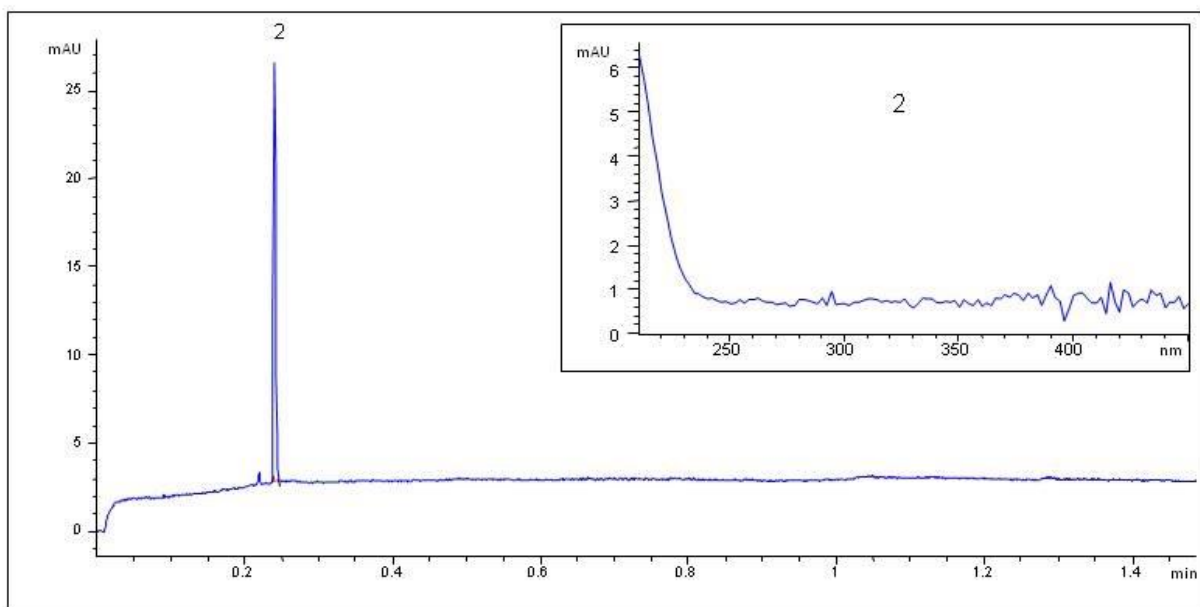
Figura 25 - 1h da reação 5. Condições de separação: mesmas condições da Figura 24.



Fonte: Autor

Identificação do pico: 2 – Nitrato.

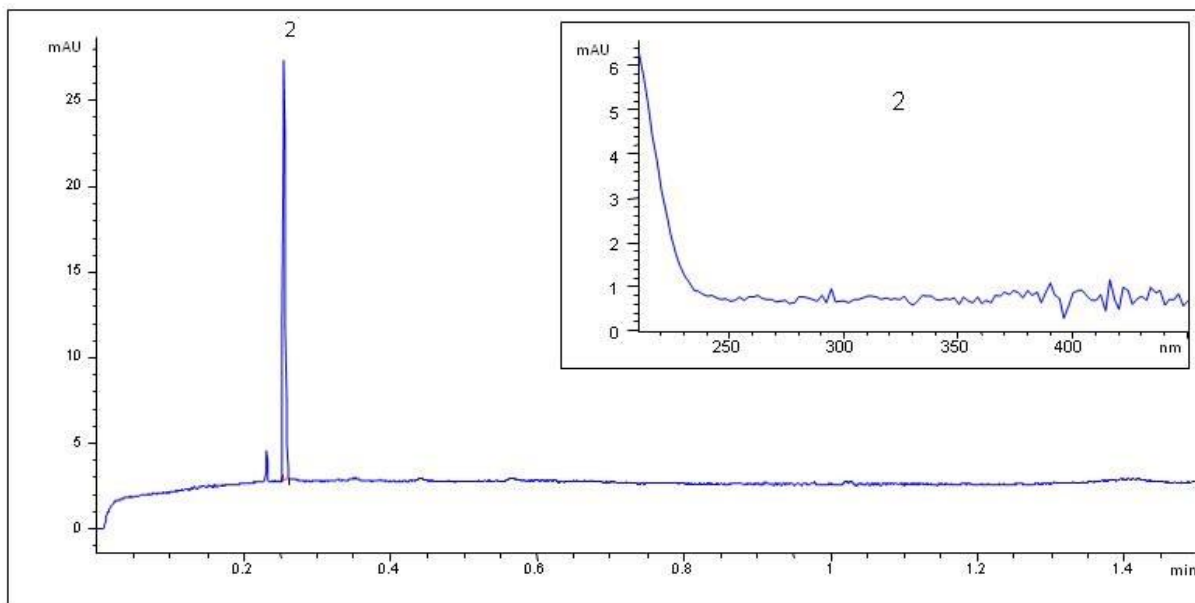
Figura 26 - 3h da reação 5. Condições de separação: mesmas condições da Figura 24.



Fonte: Autor

Identificação do pico: 2 – Nitrato.

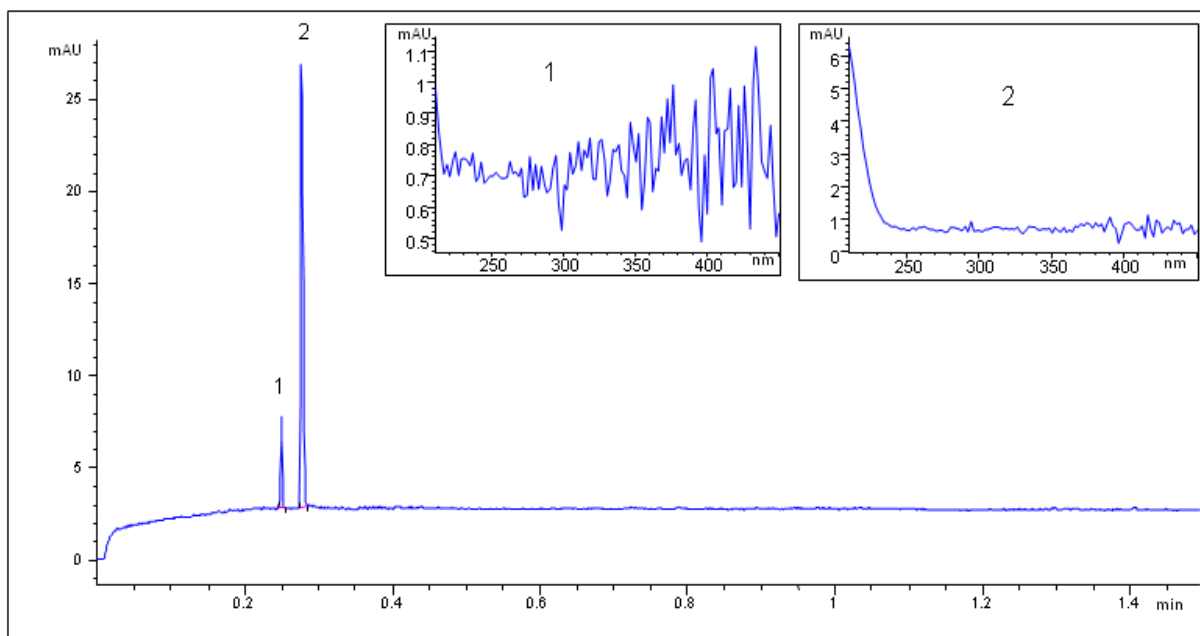
Figura 27 - 8h da reação 5. Condições de separação: mesmas condições da Figura 24.



Fonte: Autor

Identificação do pico: 2 – Nitrato.

Figura 28 - 24h da reação 5. Condições de separação: mesmas condições da Figura 24.



Fonte: Autor

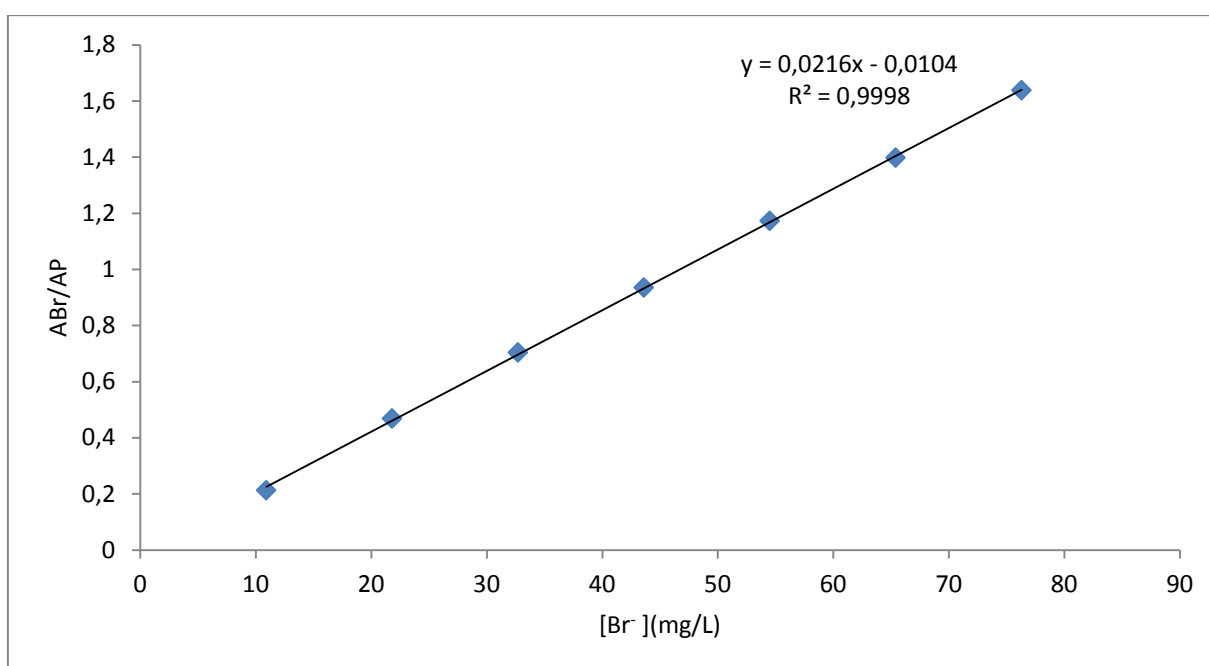
Identificação dos picos: 1 – Brometo, 2 – Nitrato.

O espectro de UV do pico 2 é referente ao padrão interno nitrato, e o espectro do pico 1 não está bem definido devido sua baixa concentração, contudo pode-se afirmar que é um ânion e seu tempo é coincidente com os picos do brometo. Observa-se que a intensidade do pico 1 aumenta, contudo muito mais lentamente quando não há a presença de KOH, demonstrando que é possível a remoção do bromo do bromopilar[5]areno somente com o imidazol.

#### 5.4 Curva de calibração para o brometo

Para poder calcular a quantidade de brometo liberada no meio reacional, fez-se uma curva de calibração, utilizando-se diferentes concentrações do padrão de brometo de sódio e uma mesma concentração do padrão interno nitrato de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , fez-se um gráfico da área do pico do brometo dividido pela área do padrão interno nitrato versus a concentração de brometo, obtendo-se o seguinte resultado:

Figura 29 - Curva de calibração para o brometo



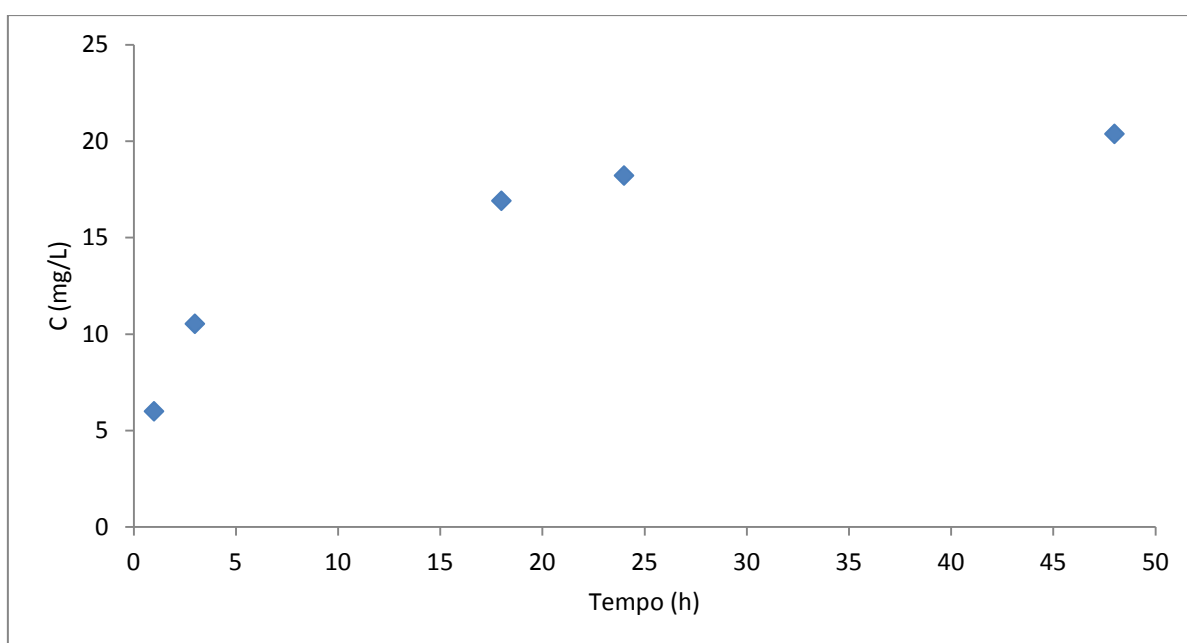
Fonte: Autor

Com a curva de calibração, pode-se calcular a concentração de brometo que está sendo liberada no meio reacional. E com isso, fazendo-se o gráfico da concentração versus o tempo, pode-se verificar o andamento da reação e a tendência da concentração ficar constante.

Tabela 2 - Dados das áreas dos picos e a concentração para a reação 1

Tempo (h)	Área do brometo	Área do padrão	C (mg L <sup>-1</sup> )
1	1,01364	8,49847	6,003
3	1,69554	7,80522	10,538
18	2,7514	7,75249	16,912
24	2,90197	7,57363	18,220
48	3,7069	8,62454	20,380

Figura 30 - Gráfico obtido da concentração versus o tempo para a reação 1

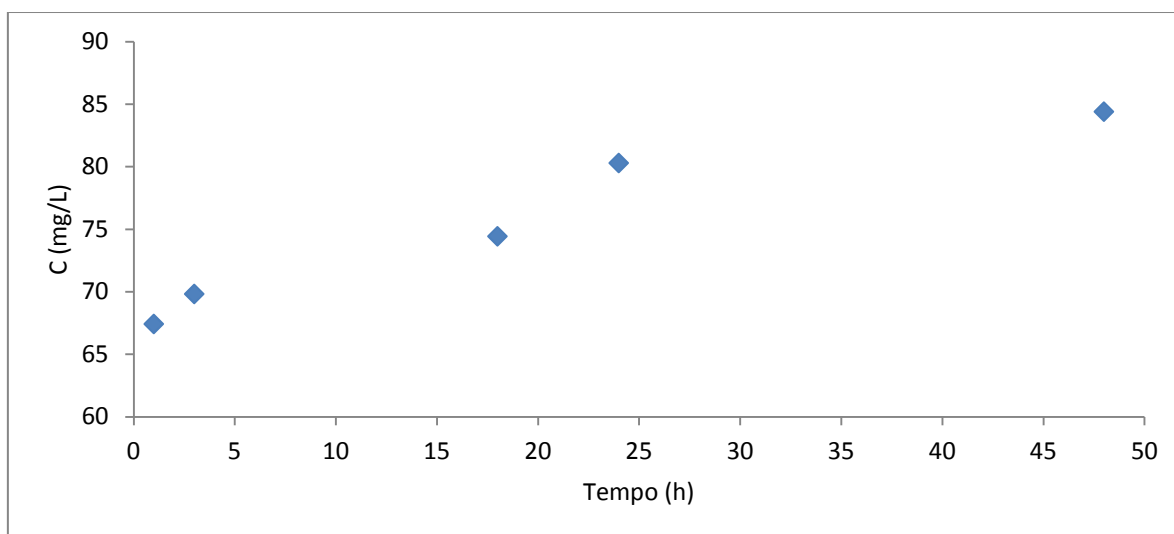


Fonte: Autor

Tabela 3 - Dados das áreas dos picos e a concentração para a reação 2

Tempo (h)	Área do brometo	Área do padrão	C (mg L <sup>-1</sup> )
1	10,8909	7,53208	67,422
3	11,4521	7,64605	69,823
18	12,0627	7,55164	74,433
24	13,0163	7,55025	80,294
48	14,3495	7,91627	84,400

Figura 31 - Gráfico obtido da concentração versus o tempo para a reação 2

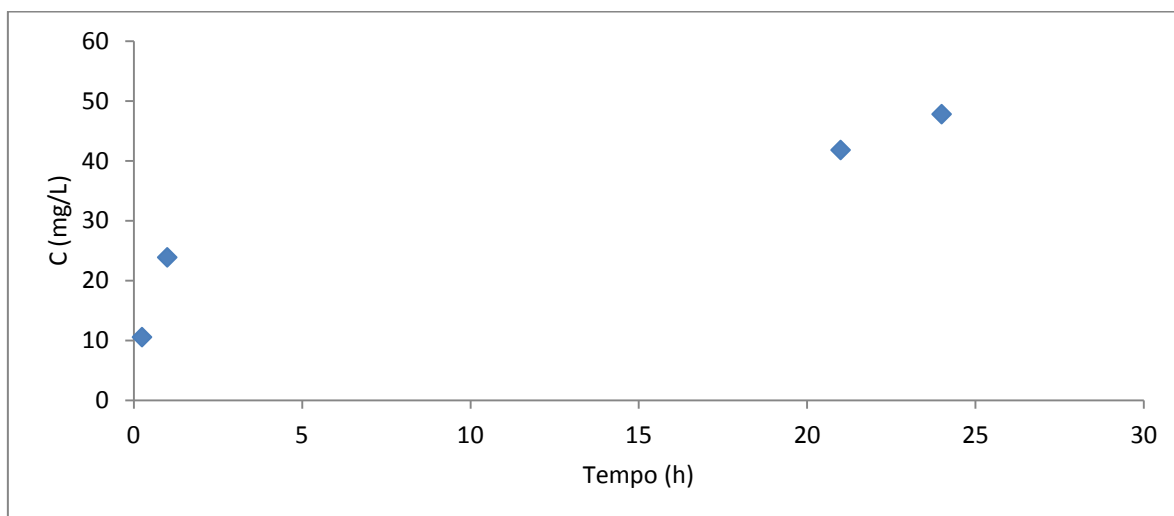


Fonte: Autor

Tabela 4 - Dados das áreas dos picos e a concentração para a reação 3

Tempo (h)	Área do brometo	Área do padrão	$C$ (mg L <sup>-1</sup> )
0,25	1,37479	6,31790	10,555
1	3,06082	6,05634	23,879
21	5,01183	5,61355	41,815
24	6,08318	5,95146	47,802

Figura 32 - Gráfico obtido da concentração versus o tempo para a reação 3



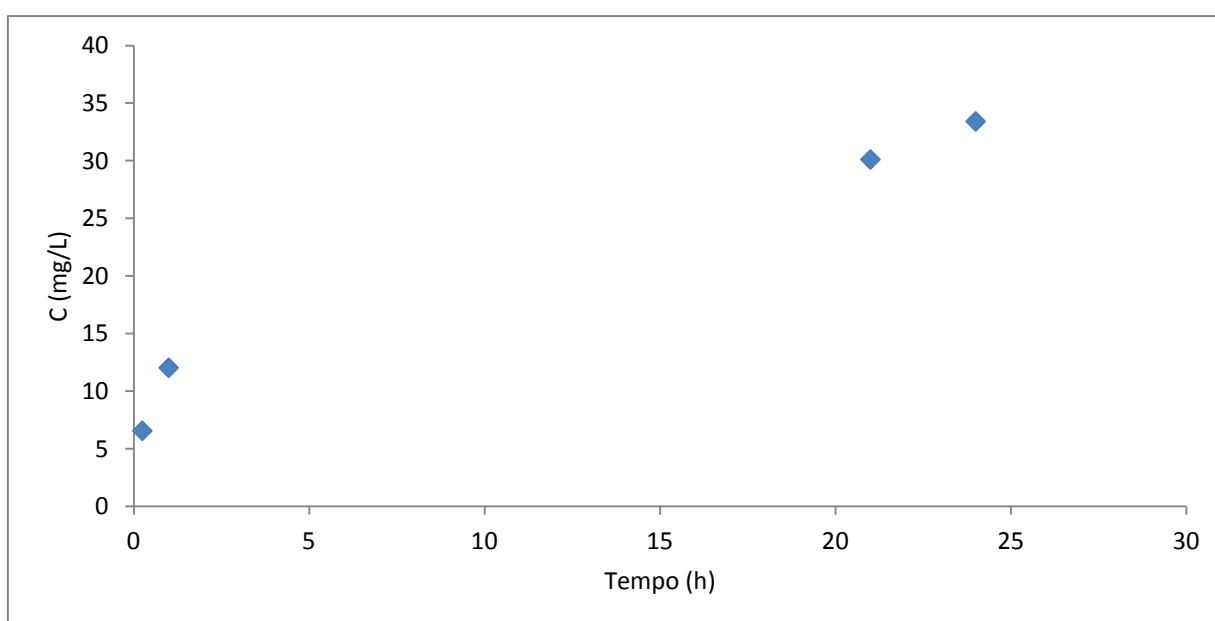
Fonte: Autor



Tabela 5 - Dados das áreas dos picos e a concentração para a reação 4

Tempo (h)	Área do brometo	Área do padrão	C (mg L <sup>-1</sup> )
0,25	0,80628	6,13735	6,563
1	1,57286	6,30049	12,038
21	3,74301	5,84674	30,119
24	4,24381	5,96356	33,427

Figura 33 - Gráfico obtido da concentração versus o tempo para a reação 4



Fonte: Autor

Analisando as figuras 30 a 33, observa-se o aumento da concentração de brometo com o passar do tempo da reação e seu perfil de manter-se constante, já que os reagentes vão sendo consumidos e os produtos formados. Por fim, calcularam-se os limites de detecção (LOD), que é a menor concentração do analito que pode ser distinguido do ruído, e quantificação (LOQ), que é a menor quantidade do analito que pode ser determinado quantitativamente com um nível aceitável de precisão, os limites foram determinados a partir da razão entre o sinal e o ruído, obtendo-se 0,21 mg L<sup>-1</sup> para o limite de detecção e 0,7 mg L<sup>-1</sup> para o limite de quantificação.

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos ao longo deste estudo mostram que é possível acompanhar por eletroforese capilar a reação de conversão do bromopilar[5]areno a imidazolpilar[5]areno, sendo possível quantificar o brometo liberado na reação. Além de que a água não participa nesta reação, contudo um aumento da quantidade de hidróxido de potássio aumenta a liberação de brometo, pois está envolvido de certa forma, no mecanismo reacional, assim como o imidazol libera o brometo muito mais lentamente do que o hidróxido de potássio na reação devido ele ser um nucleófilo mais fraco. Por fim, mais estudos podem ser feitos para o desenvolvimento de métodos analíticos que acompanham reações, com o propósito de entendermos melhor como elas acontecem.

## 7. REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup>BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, p. 34, 2011.
- <sup>2</sup>HARRIS, Daniel C. **Análise Química Quantitativa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 662-677, 2008.
- <sup>3</sup>VOGEL, Arthur Israel. **Análise Química Quantitativa**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, p. 135, 2002.
- <sup>4</sup>SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, p. 953-956, 2006.
- <sup>5</sup>LEHN, J. Supramolecular chemistry. **Science**, v. 260, n. 5115, p. 1762–1763, 1993.
- <sup>6</sup>LEHN, J. M. **Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives**. Weinheim: Wiley-VCH, 1995.
- <sup>7</sup>SCHNEIDER, H. J. Binding Mechanisms in Supramolecular Complexes. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Weinheim, v. 48, n. 22, p. 3924-3977, 2009.
- <sup>8</sup>BIEDERMANN, F.; SCHNEIDER, H. J. Experimental Binding Energies in Supramolecular Complexes. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 9, p. 5216-5300, 2016.
- <sup>9</sup>OSHOVSKY, G. V.; REINHOUDT, D. N.; VERBOOM, W. Supramolecular Chemistry in Water. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Weinheim, v. 46, n. 14, p. 2366-2393, 2007.
- <sup>10</sup>OGOSHI, T.; KANAI, S.; FUJINAMI, S.; YAMAGISHI, T.; NAKAMOTO, Y. para-Bridged symmetrical pillar [5] arenes: their Lewis acid catalyzed synthesis and host–guest property. **Journal of the American Chemical Society**, v.130, n.30, p. 5022, 2008.
- <sup>11</sup>MIN, X.; YANG, Y.; CHI, X.; ZHANG, Z.; HUANG, F. Pillararenes, A New Class of Macrocycles for Supramolecular Chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 45, n. 8, p. 1294-1308, 2012.
- <sup>12</sup>ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. **Green Chemistry: Theory and Practice**, Oxford University Press: New York, p. 30, 1998.

<sup>13</sup>BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, p. 27, 2011.

<sup>14</sup>LIZ, D. G. **Efeito Supramolecular de Macrociclos na Degradação de Ésteres de Fosfato**. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 94-114, 2017.

<sup>15</sup>SPUDEIT, Daniel Alfonso; DOLZAN, Maressa Danielli; MICKE, Gustavo Amadeu. Conceitos básicos em eletroforese capilar. **Scientia Chromatographica**, v. 4, n. 4, p. 287-297, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4322/sc.2012.017>. Acesso em: Novembro de 2018.